

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭55-90466

⑫ Int. Cl.³
 C 04 B 35/00
 C 09 K 11/10

識別記号 庁内整理番号
 7417-4G
 7003-4H

⑬ 公開 昭和55年(1980)7月9日
 発明の数 2
 審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 硫化亜鉛系磁器およびその製造方法
 ⑮ 特 願 昭53-165776
 ⑯ 出 願 昭53(1978)12月27日
 ⑰ 発明者 福島二三夫
 門真市大字門真1006番地松下電器産業株式会社内
 ⑱ 発明者 藤田洋介
 門真市大字門真1006番地松下電器産業株式会社内

⑲ 発明者 新田恒治
 門真市大字門真1006番地松下電器産業株式会社内
 ⑳ 発明者 福田洋二
 門真市大字門真1006番地松下電器産業株式会社内
 ㉑ 出願人 松下電器産業株式会社
 門真市大字門真1006番地
 ㉒ 代理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明細書

1、発明の名称

硫化亜鉛系磁器およびその製造方法

2、特許請求の範囲

- (1) 硫化亜鉛を主成分とし、アルカリ土類金属を含むことを特徴とする硫化亜鉛系磁器。
- (2) アルカリ土類金属がCa, Mg, Sr, Baの中の少くとも一種以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の硫化亜鉛系磁器。
- (3) アルカリ土類金属の亜鉛に対する濃度が0.02原子%~3.0原子%の範囲内にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の硫化亜鉛系磁器。
- (4) 硫化亜鉛粉末とアルカリ土類金属化合物の混合粉末を圧力を加え成形体とし、不活性雰囲気あるいは硫化性雰囲気中で熱処理することを特徴とする硫化亜鉛系磁器の製造方法。
- (5) アルカリ土類金属化合物の亜鉛に対する濃度が0.02原子%~3.0原子%の範囲内にあることを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載の硫化

2 亜鉛磁器の製造方法。

(a) 热処理温度が950°C~1200°Cの範囲内にあることを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載の硫化亜鉛磁器の製造方法。

3、発明の詳細な説明

本発明は、電場発光体、光起電力素子等に応用される硫化亜鉛磁器およびその製造方法に関するものであり、量産性の高い、硫化亜鉛磁器を提供しようとするものである。

一般に、硫化亜鉛は焼結しにくいと言われており、後で述べるような方法によらなければ硫化亜鉛磁器を得ることが出来ない。これらの硫化亜鉛磁器は製造上の困難さのため、あるいはコスト的に高くなるため、電子材料として利用されたという報告はほとんどされていない。

しかし、量産性の高い硫化亜鉛磁器を作ることにより、次のような応用が考えられる。

例えば、EL素子に応用する場合、添加成分の制御により、EL素子の基板あるいは発光体とすることができる、また陰極線管用螢光体磁器として

応用する場合、粉末硫化亜鉛系螢光体を用いた螢光面よりも緻密な螢光面を作ることができ、このような螢光面は放熱効果が高いことから、陰極線照射による温度上昇を低減することができる。これは螢光面の温度上昇による螢光効率の低下を抑制するのに有用である。

次に一般に知られている、硫化亜鉛磁器の製造方法について説明する。

硫化亜鉛磁器（焼結体）を作るには、硫化亜鉛粉末をプレス等により、加圧し成形体とするか、あるいはバインダーを加えシート状の成形体とする。これを不活性雰囲気あるいは硫化性雰囲気中で焼成する。

以上のようにして得られる硫化亜鉛の磁器は、理論密度の60～75%程度（焼成温度が1000°C～1200°Cの場合）である。

このように密度の低い磁器は機械的な強度が低く扱われやすいためから電子材料等に使用できるものではない。さらに高密度の磁器とする必要がある。

他の方法としては、ホットプレスによる加圧焼結法がある。この方法では密度の高い焼結体が得られる、しかしこの方法では、シート状の大きな面積を持つ焼結体を作る場合、それに使用する設備は、高い圧力を必要とすることから大型化し、高価なものとなり、製造コストも高く、量産を行なう際に問題となってくる。

また、著者らが見い出した他の方法としては、硫化亜鉛を加圧成形し、加熱により酸化亜鉛磁器を作り、これを二硫化炭素を含む硫化性雰囲気中で熱処理することにより、酸化亜鉛の表面層を硫化することにより、硫化亜鉛焼結体が得られる（特願昭48-66244）。この方法によっても全体を硫化亜鉛にすることが出来る。しかし、こ

の方法では2つの熱処理工程（酸化亜鉛を焼結させるための熱処理工程とそれを硫化亜鉛とするための熱処理工程）が必要であり、さらに酸化亜鉛は高密度の焼結体（理論密度の95%以上）であるため、その表面積も小さく、硫化処理工程は高温で長時間の焼成となってしまう。

本発明は従来の問題点を解決するものであり、貴重性が高く、かつ安価な硫化亜鉛磁器を提供するものである。

以下本発明について説明する。

硫化亜鉛粉末を主原料とし、これにアルカリ土類金属化合物を加えた混合粉末に5～10wt%の水を加え造粒する。この粉末をプレス等によって加圧成形した後、不活性雰囲気あるいは硫化性雰囲気中、常圧のもとで熱処理することによって硫化亜鉛磁器を得ることができる。

前述の各種条件について説明する。

アルカリ土類金属化合物のアルカリ土類金属濃度は2%に対して0.01原子%以上で硫化亜鉛磁器の密度を高める効果が認められるようになり、ア

ルカリ金属の濃度の増加とともに、硫化亜鉛磁器の密度は上がる。またアルカリ土類金属の上限としては3.0原子%である。これ以上の濃度においては、硫化亜鉛磁器が熱処理中にポート等と反応するようになり不適当である。

第1図にアルカリ土類金属濃度を変えた場合の密度の変化を示す。

尚、密度については、理論密度に対する百分率で表わした。

第1図における各種条件について次に述べる。

アルカリ土類金属化合物として塩化バリウムを使用し、不活性あるいは硫化性雰囲気として硫化水素を用い、熱処理条件は1100°Cで1.0hr焼成した。

熱処理条件については熱処理温度が90°C以上で硫化亜鉛磁器の密度を高める効果が認められるようになり、温度の上昇とともに、密度は高まり1100°C以上でほぼ一定となる。上限については1200°Cである。これ以上の温度では硫化亜鉛の昇華がはげしくなるため不適当である。尚、他の

アルカリ土類金属についても同様の結果が得られた。

第2図に熱処理温度を変えた場合の密度の変化を示す。なお、ここでは理論密度で表わしていない理由は ZnS には $1000^{\circ}C$ 付近に転移点があり低温側では立方晶系、高温側では六方晶系となり、理論密度が変化するためである。第2図における各種条件について次に述べる。

アルカリ土類金属化合物として塩化バリウムを用い、そのアルカリ金属土類金属濃度は 0.3 原子 % である。また熱処理時間については 1.0 hr である。なお、他のアルカリ土類金属についても同様の結果が得られた。

以下、実施例を用いて説明する。

＜実施例1＞

市販の硫化亜鉛粉末（粒径 $0.1 \sim 1.5 \mu m$ ）を用い、これにアルカリ土類金属化合物である塩化バリウム 0.1 mol % (Zn に対して Ba 濃度 0.1 原子 %) を加え、乳鉢により混合し 5 ~ 7 重量 % の水を加え造粒した。この粉末をプレスにより、径が

1.5 mm 厚みが 1.5 mm の成形体とし、これを硫化水素雰囲気中において $1100^{\circ}C$ で 1.0 hr の熱処理を行なった。

以上のようにして得られた硫化亜鉛磁器の密度は $4.07 / cc$ であり、理論密度の 98 % である。

＜実施例2＞

実施例と同様にし、アルカリ土類金属化合物の種類およびその濃度、熱処理の条件を変えて硫化亜鉛磁器を作り、その密度を測定した。

その結果を次表に示す。

なお密度については、理論密度に対する百分率で表わした。

（以下余白）

表

実施例	アルカリ土類金属化合物	熱処理条件			密度 [%]
		種類	濃度 [原子 %]	雰囲気	
2	$BaCl_2$	0.03		H_2S	1100 1.0 92
3	$BaCl_2$	0.3		H_2S	1100 1.0 98
4	$BaCl_2$	0.1	$CS_2 + N_2$	1100	2.0 97
5	$BaCl_2$	0.1	N_2	1100	2.0 97
6	$BaCl_2$	0.1	Ar	1100	2.0 97
7	$BaCO_3$	0.1	H_2S	1100	1.0 94
8	$Ba(OH)_2$	0.1	H_2S	1100	1.0 95
9	$Ba(NO_3)_2$	0.1	H_2S	1100	1.0 93
10	$BaCl_2$	0.1	H_2S	1100	0.2 94
11	$BaCl_2$	0.1	H_2S	1100	1.0 97
12	$BaCl_2$ $SrCl_2$	0.1 0.1	H_2S	1200	1.0 98
13	$BaCl_2$ $CaCl_2$	0.1 0.1	H_2S	1200	1.0 98
14	$BaCl_2$ $MgCl_2$	0.1 0.1	H_2S	1200	1.0 98

以上のように本発明の硫化亜鉛磁器は、高密度（理論密度の 85 ~ 98 %）のものであり、常圧（一気圧程度）の不活性雰囲気中あるいは硫化性雰囲気中で一度の熱処理工程で得ることができ、従来のもののように高価な設備、あるいは複雑な工程を必要としない。

本発明は硫化亜鉛磁器を応用した製品を量産する上で有用なものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は Ba 濃度の変化に対する硫化亜鉛磁器の密度の変化を示す図、第2図は熱処理温度の変化に対する硫化亜鉛磁器の密度の変化を示す図である。

代理人の氏名 井理士 中 尾 敏 男 ほか 1 名

第 2 図

第 1 図

